

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
  - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- 
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**(54) COMPOSITE FILM OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND PREPARATION THEREOF****(11) 4-153231 (A)** (43) 26.5.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 2-278546 (22) 16.10.1990

(71) TOSHIHIDE HARAGUCHI (72) TOSHIHIDE HARAGUCHI

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08J7/18

**PURPOSE:** To prepare the title, highly functional film useful for the concentration and separation of a metal ion, the immobilization of an enzyme, liq./liq. separation, etc., by chemically binding a specific polymer to the surface of polytetrafluoroethylene.

**CONSTITUTION:** A water-sol. vinyl polymer, pref. polyacrylamide or polyacrylic acid, is chemically bound to the surface of polytetrafluoroethylene.

*how?  
and translation*

**(54) VOID-CONTAINING POLYESTER FILM****(11) 4-153232 (A)** (43) 26.5.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 2-280357 (22) 17.10.1990

(71) TOYOBO CO LTD (72) KATSURO KUZE(1)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08J9/00, C08K3/22, C08K3/26, C08L67/02

**PURPOSE:** To obtain the title film having a high void content, a low light transmittance, excellent hiding properties and paper-like properties such as lightness, fitness for drawing and flexibility by incorporating specified composite particles therein.

**CONSTITUTION:** This film contains composite particles essentially consisting of TiO<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> (e.g. particles in which the inside layer comprises TiO<sub>2</sub> and the outside layer comprises CaCO<sub>3</sub>).

**(54) VOID-CONTAINING POLYESTER FILM****(11) 4-153233 (A)** (43) 26.5.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 2-280358 (22) 17.10.1990

(71) TOYOBO CO LTD (72) ATSUSHI TAGA(5)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08J9/00, C08L25/04, C08L67/02

**PURPOSE:** To obtain the title film excellent in surface wettability, adhesiveness, etc., by at least uniaxially orienting a microvoid-containing film comprising a specified polymer mixture so that it may satisfy specified conditions.

**CONSTITUTION:** The title microvoid-containing film prepared by at least uniaxially orienting a microvoid-containing film comprising a polymer mixture comprising a polyester mainly consisting of repeating ethylene terephthalate units (e.g. polyethylene terephthalate) and a PS resin (e.g. PS), wherein the relationship: (the relative viscosity of the polyester component in the title film) - (the relative viscosity of the PS resin component in the title film) < 0.2 is satisfied.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-153231

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 7/18

識別記号  
CEW

庁内整理番号  
7258-4F

⑭ 公開 平成4年(1992)5月26日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリテトラフルオロエチレン複合膜およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-278546

⑰ 出 願 平2(1990)10月16日

⑱ 発 明 者 原 口 俊 秀 福岡県福岡市中央区桜坂2-11-17  
⑲ 出 願 人 原 口 俊 秀 福岡県福岡市中央区桜坂2-11-17

明 細 書

1. 発明の名称

ポリテトラフルオロエチレン複合膜およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ポリテトラフルオロエチレンの表面に、水溶性ビニルポリマーが化学結合していることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン複合膜。
- (2) 水溶性ビニルポリマーが、ポリアクリルアミドまたはポリアクリル酸である特許請求の範囲第(1)項に記載のポリテトラフルオロエチレン複合膜。
- (3) 水溶性ビニルモノマーの水溶液を調製して充分な脱気を行う工程、テトラフルオロエチレン膜に不活性ガスのプラズマを照射して該膜の表面処理を行う工程、および、前記表面処理の終了直後に、表面処理した膜を前記モノマーの水溶液を接触させて該モノマーを重合させる工程を含むことを特徴とする、ポリテトラフルオロエチレン膜の表面に水溶性ビニルポリマーが化学結合しているポリテトラフルオロエチレン複合膜の製造方法。

(4) 不活性ガスがアルゴンである特許請求の範囲第(3)項に記載の複合膜の製造方法。

(5) 調製するモノマー水溶液の濃度が1M~10Mである特許請求の範囲第(4)項に記載の複合膜の製造方法。

(6) プラズマ照射の前に、テトラフルオロエチレン膜を充分に洗浄する工程を含む特許請求の範囲第(3)項~第(5)項のいずれかに記載の複合膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、複合材料に関し、特に、表面改質されたポリテトラフルオロエチレン系複合膜とその製造方法に関する。

従来の技術と発明が解決しようとする課題

近年、機能的強度や耐薬品性などに優れた材料を担体ないしは基質とし、これに機能性ポリマーをグラフトした複合材料の開発が試みられている。その一つとして、担体(基質)として各種の物理的または化学的性質に優れているポリテトラフル

オロエチレンに、金属イオン吸着剤や酵素固定剤を有するポリマーをグラフトした、高機能性複合材料の出現が期待されている。しかしながら、従来よりポリテトラフルオロエチレンなどの低エネルギー表面へのポリマーのグラフトは困難とされており未だ実質的な成功例は見られない。

本発明の目的は、このような従来の技術常識を打ち破り、ポリテトラフルオロエチレンにポリマー、特に、各種の機能性を発揮し得る水溶性ビニルポリマーを結合させた高機能性材料を得ることにある。

#### 発明の構成および効果

本発明者は、上述の目的を達成するため研究を重ねた結果、低圧気体プラズマの化学反応性を利用することにより、ポリテトラフルオロエチレン膜の表面に、水溶性ビニルポリマーを結合させた複合膜が得られることを見いだした。

すなわち、本発明に従えば、水溶性ビニルモノマーの水溶液を調製して充分な脱気を行う工程、テトラフルオロエチレン膜に不活性ガスのプラズ

マを照射する。

本発明において用いる水溶性ビニルモノマー（ないしはポリマー）は、特に限定的なものではなく得べき複合材料の機能性に応じて選択されるが、好ましい水溶性ビニルモノマーの例は、アクリルアミドまたはアクリル酸である。その他に、メチルメタクリレートまたは $\epsilon$ -カプロラクタムなども採用できる。

本発明の方法においては、水溶性ビニルモノマーの濃度を比較的高濃度に調製して、表面処理後のポリテトラフルオロエチレンを接触させる。好ましいモノマー濃度は1M~10Mである。調製したモノマー溶液は、充分に脱気を行い、溶存酸素を除去することが重要である。

ポリテトラフルオロエチレンの膜は、中空糸やラシヒリング状の材料として提供される。これらの材料は、プラズマ放電による表面処理工程を受ける前に超音波などにより充分に洗浄しておくことが重要である。

本発明の方法によれば、ポリテトラフルオロエ

チレンを照射して膜の表面処理を行う工程、および、表面処理を終了した後直ちに、表面処理後の膜をモノマー水溶液に接触させてモノマーを重合させる工程を含むことを特徴とするポリテトラフルオロエチレン複合膜の製造方法が提供される。

プラズマガスを重合に利用する技術としては、プラズマを重合を開始するためのエネルギー源に使用して超高分子量のポリマーの調製を試みた例がある〔原口ら、「分析化学」38,12,737(1989)〕。しかし、本発明の方法は、そのような技術とは全く趣を異にし、プラズマによってモノマーを直接活性化するのはではなく、ポリテトラフルオロエチレンの表面にプラズマによるエネルギーを与え表面を親水化し、そこに水溶性ビニルモノマーを導入してその表面をグラフト化することに成功したものである。

本発明の方法においてプラズマガスを発生させるのに用いられる不活性ガスの好ましい例はアルゴンであり、一般に、10~1000Paの圧力下においてプラズマ放電をポリテトラフルオロエチレンの膜

チレンの表面に、ポリアクリルアミドやポリアクリル酸などの水溶性ビニルポリマーが物理的に付着しているのではなく、化学的結合によって強固に結びついていることが種々の測定結果により確認されている。かくして、本発明は、ポリテトラフルオロエチレン膜の表面に、水溶性ビニルポリマーが化学結合していることから成る複合膜も提供する。

本発明によって得られる複合膜は、金属イオンの濃縮分離、酵素固定化、液/液分離などの多くの用途に用いられる高機能性材料となり得るものである。

以下、実施例に於いて本発明を説明するが、本発明はこの実施例によって制限されるものではない。

#### 実施例

本発明において使用するプラズマグラフト重合装置を第1図に示す。電極1は幅20mmの銅板をガラス管反応容器の周りに固定しプラズマを発生させた。モノマーは市販のアクリルアミド(AAM)と

アクリル酸(AA)をそのまま使用し所定濃度の水溶液を作成調整して容器4に入れた後、液体窒素による凍結融解を3回繰り返してモノマー溶液中に溶存しているガスの脱気を充分に行った。

基質は外径2.0mm、内径1.1mm、平均孔径0.2 $\mu$ mのテトラフルオロエチレン中空糸を用いジクロロエタン中で10分間超音波洗浄した後、一昼夜真空乾燥を行い重合装置のサンプル管2内にセットし真空排気した(図中矢印3の方向)。その後アルゴンガスを約100Paになるように装置内に導入しながら(図中矢印5の方向)10kHzのプラズマ放電を10分間表面に照射し重合系を排気系と切り放した後、直ちにモノマー溶液と接触させ25℃で後重合を行った。得られたグラフト重合物は3M塩酸で洗浄し、水洗して真空乾燥した後金属イオン吸着能を測定しESCA(島津ESCA-750)、SEM(日本電子製JSM-T200)、およびFT-IR(Nicolet製Type 5DXB)を用いた表面解析を行った。

3.5MのAAM溶液で30分間グラフトを行った

結びつきその分子量は超巨大高分子に成っていることを示唆している。

第2図は3.0MのAAM溶液で30分間グラフトを行ったポリテトラフルオロエチレンフィルムの表面をATRプローブにより観察したIRスペクトルである。(b)は無処理の表面(a)をグラフト重合した後のスペクトルで1600 $\text{cm}^{-1}$ 付近にアミドのC=O伸縮振動やN-H変角振動に基づくピークが、さらに3400 $\text{cm}^{-1}$ 付近にはN-H伸縮振動に基づくピークが下地層のポリテトラフルオロエチレンのピークとあわせて観察された。(c)は(b)と(a)の差スペクトルを示したものであるがこのスペクトルはプラズマ開始重合によって得られた樹脂のものと同一であった。

グラフト処理後のサンプルのESCAのC1sナローキャンスペクトルを第3図に示した。未処理の表面には293eVに-CF<sub>2</sub>-基によるケミカルシフトが顕著であるのに対してグラフト処理後の表面にはこのケミカルシフトは見られず289および286eVにそれぞれ>C=O、-CH-に

ポリテトラフルオロエチレン中空糸(グラフト率300%)の外側および内側表面の断面SEM写真によれば、外側表面をポリアクリルアミドのグラフト重合物が被っていることが明らかに確認できるが、内側ではその表面は無処理のものと比較して変化は観察されなかった。これよりプラズマグラフト重合ではアルゴンガスプラズマの照射によって中空糸の外側表面のみに活性点が発生しモノマー溶液との接触によってそこからグラフト重合が進行するものと思われる。

一般にポリアクリルアミドは水溶性であるが今回のグラフト重合で得られた樹脂は架橋剤を使用していないにも関わらず水不溶性のポリマーが得られ、熱水洗浄や塩酸洗浄によってもその表面形態や大幅な重量変化は観察されなかった。また同様な結果はモノマーをアクリル酸に代えた場合にも観察された。これは、ポリテトラフルオロエチレン中空糸の表面にポリアクリルアミドやポリアクリル酸などの水溶性ビニルポリマーが物理的に付着しているのではなく化学結合によって強力に

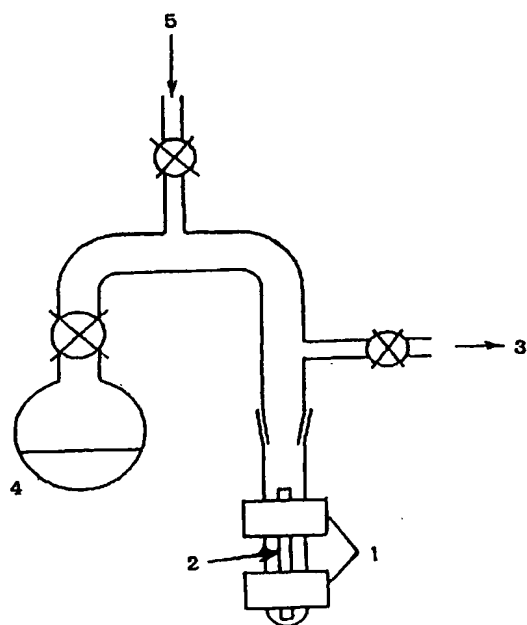
相当するピークが観察された。よって今回のプラズマグラフト重合で得られた複合膜はポリテトラフルオロエチレン上にプラズマ開始重合によって得られるものと同様なグラフトポリマーが形成されたことが明白になった。またこのグラフト重合物の金属イオン吸着能を検討したところ、Pd(II)やCu(II)などの異なる金属イオン間の吸着pHに差がみられた。

#### 4. 図面の簡単な説明

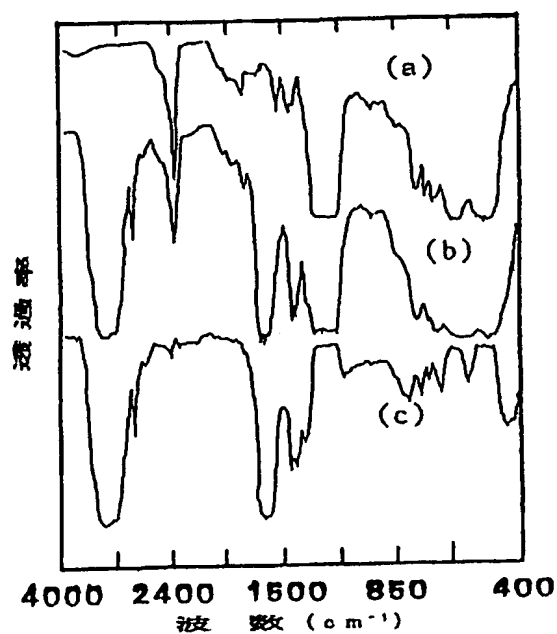
第1図は、本発明の複合膜を製造するのに好適な装置の例である。

第2図は、本発明の複合膜の表面のIRスペクトルの例である。

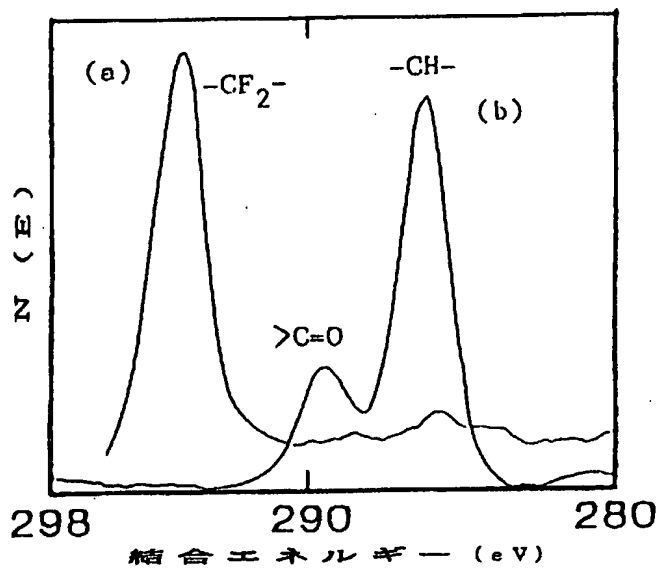
第3図は、本発明の複合膜のESCAスペクトルの例である。



第 1 図



第 2 図



第 3 図